

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-083005
(43)Date of publication of application : 28.03.1997

(51)Int.Cl.

H01L 31/042
B32B 7/02
B32B 27/00
B32B 27/18
C08J 5/18
F24J 2/50

(21)Application number : 08-160508

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 31.05.1996

(72)Inventor : HAYAKAWA MAKOTO
KOJIMA EIICHI
WATABE TOSHIYA
CHIKUNI MAKOTO
KITAMURA ATSUSHI

(30)Priority

Priority number : 07182019 Priority date : 14.06.1995 Priority country : JP
07205019 08.07.1995

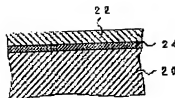
JP

(54) SOLAR BATTERY WITH SELF-CLEANING COVER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To sustain high energy conversion efficiency of a solar battery for a long term without requiring any cleaning by preventing the protective cover for solar battery from being contaminated and performing self-cleaning.

SOLUTION: The protective cover 20 for solar battery is coated with a photocatalytic layer 22. When the photocatalytic layer 22 is excited with solar light, the surface thereof is rendered superhydrophilic on such order as the contact angle with water is about 0°. When



BEST AVAILABLE COPY

Searching PAJ

the solar battery is exposed to rain fall, contaminants adhering to the surface of protective cover is washed off, i.e., self-cleaning takes place on the surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-83005

(43) 公開日 平成9年(1997)3月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 31/042			H 0 1 L 31/04	R
B 3 2 B 7/02	1 0 3		B 3 2 B 7/02	1 0 3
27/00			27/00	B
27/18			27/18	Z
C 0 8 J 5/18			C 0 8 J 5/18	

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-160508

(22) 出願日 平成8年(1996)5月31日

(31) 優先権主張番号 特願平7-182019

(32) 優先日 平7(1995)6月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-205019

(32) 優先日 平7(1995)7月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000010087

東海機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72) 発明者 早川 信

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東海機器株式会社内

(72) 発明者 小島 栄一

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東海機器株式会社内

(74) 代理人 弁理士 伊藤 宏

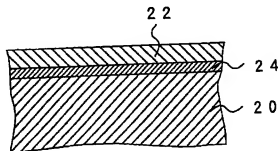
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自己浄化性のカバーを備えた太陽電池

(57) 【要約】

【目的】 太陽電池の保護カバーの汚れを防止しつつ自己浄化することにより、清掃することなく太陽電池のエネルギー変換効率を長期間にわたり高く維持する。

【構成】 太陽電池(10)の保護カバー(20)の表面を光触媒層(22)で被覆する。太陽光によって光励起されると、光触媒層(22)の表面は水との接触角が約0°になる程度に超親水化される。太陽電池が降雨にさらされた時には保護カバーの表面に付着した汚れは降雨により洗い流され、表面は自己浄化(セルフクリーニング)される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 太陽電池を保護する透明カバーの表面を半導体光触媒を含む透明層で被覆してなり、前記光触媒が太陽光によって光動起されるに伴い前記層の表面が親水化され、もって、太陽電池が降雨にさらされた時にカバーの表面に付着した汚れが降雨により洗い流され、若しくは、雨に同伴する汚れが表面に付着するのが防止されるようにしたことを特徴とする太陽電池。

【請求項2】 前記太陽電池は可視光帯域にピーク感度を有し、前記光触媒は紫外線によって光動起されるようなバンドギャップエネルギーを有する請求項1に基づく太陽電池。

【請求項3】 前記光触媒層はチタニアにシリカを配合してなる請求項1に基づく太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、太陽電池に係り、より詳しくは、自己浄化性の保護カバーを備えた太陽電池に関する。

【0002】

【従来の技術】太陽電池の受光面は強化ガラスや耐候性樹脂フィルムなどからなる保護カバーによって保護されている。太陽電池のカバーは長期間の使用中には煤塵で汚れ、光透過率が低下するので、太陽電池のエネルギー変換効率を低下させる。特に近年では環境汚染に伴いカバーの汚れが促進され、太陽電池の変換効率が早期に減少する傾向にある。そこで、太陽電池カバーを定期的に又は必要に応じて清掃するのが望ましい。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、太陽電池は一般に屋根や建物の外壁に設置されるので、そのカバーの清掃は容易ではない。

【0004】本発明の目的は、保護カバーの清掃を必要とせず、カバーの表面が降雨に伴い自己浄化（セルフクリーニング）されるようになった太陽電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、光触媒を光動起すると光触媒の表面が高度に親水化されることを発見した。驚くべきことに、光触媒性チタニアを紫外線で光動起したところ、水との接触角が 10° 以下、より詳しくは 5° 以下、特に約 0° になる程度に表面が高度に親水化されることが発見された。

【0006】本発明は斯る発見に基づくもので、本発明によれば、太陽電池の保護カバーの表面は半導体光触媒を含む透明層で被覆される。使用に当たり太陽電池を屋外に設置すると、光触媒は太陽光によって光動起され、光触媒含有層の表面は水との接触角が 10° 以下、好ましくは 5° 以下、より好ましくは約 0° になる程度に親水化される。

【0007】このように超親水化された表面には、都市煤塵中の燃焼生成物のような疎水性の汚染物質は付着しにくい。また、太陽電池が降雨にさらされた時には、カバーの表面に付着した汚れは降雨により洗い流され、カバーの表面はセルフクリーニングされる。本発明の上記特徴や効果、ならびに、他の特徴や利点は、以下の実施例の記載に従い明らかとなろう。

【0008】

【発明の実施の形態】図1はアモルファスシリコンからなる太陽電池に本発明を適用した実施例を示し、太陽電池10は、ガラス基板12と透明電極14とp型、i型、n型の3層からなるアモルファスシリコン層16と金属電極18とで構成されている。しかし、本発明は結晶シリコンからなる太陽電池にも適用することができ、図示した実施例では、ガラス基板12は強化ガラスなどからなる保護カバー20によって保護されている。保護カバー20はガラス基板12に接着してもよいし、ガラス基板12から離間してもよい。

【0009】図2に示したように、保護カバー20の表面は半導体光触媒を含有する透明層22によって被覆されている。ガラス基板12が保護カバーを兼ねる場合には保護カバー20は省略することができ、その場合には光触媒層22は直接にガラス基板12に形成してもよい。さらに、ガラス基板12に代えて耐候性樹脂からなる透明な保護カバーを備えた太陽電池の場合には、光触媒層22は直接に耐候性樹脂カバーに被覆することができ、

【0010】光触媒としては、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 SrTiO_3 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CdTe 、 MoS_2 、 CdS 、又はそれらの混合物を使用することができ、太陽電池10が可視光帯域にピーク感度を有する場合には、紫外線によって光動起されるようなバンドギャップエネルギーを有する光触媒を選択するのが好ましい。そうすれば、光触媒層22が可視光帯域の光を吸収することがないので、太陽電池の良好な感度を確保することができる。紫外線によって光動起可能な光触媒としては、アナターゼ型 TiO_2 又は ZnO （励起波長387nm）、 SnO_2 （励起波長344nm）、又はルチル型 TiO_2 （励起波長413nm）を挙げることができ、 TiO_2 は無害であり、化学的に安定であるので、 TiO_2 が特に好ましい。

【0011】光触媒層22の膜厚は $0.2\mu\text{m}$ 以下にするのが好ましい。このようにすれば、充分な透明性を確保することができ、かつ、光の干渉による発色を防止することができる。

【0012】光触媒層22は、光触媒の粒子を含有するゾルを保護カバー20に塗布し、ガラスの軟化点以下の温度で焼結することにより形成することができる。この場合には、ガラス層20中のナトリウムのようなアルカリ陽イオンがガラス層から光触媒層22中に拡散するのを防止するため、保護カバー20の表面を予めシ

リカ等の中間層24で被覆しておくのが好ましい。また、光触媒がチタニアの場合には、光触媒層22にはシリカ若しくは酸化錫を配合するのが好ましい。このようにすれば、光照射時には水との接触角が0°になる程度に光触媒層22の表面を超親水化することができる。特に、光触媒層22がチタニアのように屈折率の高い材料で形成されている場合には、チタニアにシリカを配合するのが好ましい。このようにすれば、光触媒層22の屈折率を抑制し、入射光の反射を防止することができる。

【0013】或いは、光触媒層22は、無定形的光触媒前駆体の薄膜を保護カバー20の表面に形成し、無定形薄膜を加熱して結晶化させて光活性のある光触媒に変換することにより形成してもよい。例えば、光触媒が TiO_2 の場合には、保護カバー20の表面に無定形チタニアの薄膜を形成し、次いで400℃以上かつガラスの軟化点以下の温度で焼成することにより無定形チタニアを結晶性チタニア（アナターゼ又はルチル）に相変換させることができる。このように形成された光触媒層22は、光照射時には水との接触角が0°になる程度に超親水化される。

【0014】無定形チタニアは、チタンのアルコキシド（例えば、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ n -プロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラメトキシチタン）に塩酸又はエチルアミンのような加水分解抑制剤を添加し、エタノールやアミンのようなアルコールで希釈した後、部分的に加水分解を進行させながら又は完全に加水分解を進行させた後、混合物をスプレーコーティング、フローコーティング、スピニング、ディップコーティング、ロールコーティングその他のコーティング法により、保護カバー20の表面に塗布し、常温から200℃の温度で乾燥させることにより形成することができる。乾燥により、チタンのアルコキシドの加水分解が完了して水酸化チタンが生成し、水酸化チタンの脱水縮重合により無定形チタニアの層が基材の表面に形成される。チタンのアルコキシドに代えて、チタンのキレート又はチタンのアセテートのような他の有機チタン化合物を用いてもよい。

【0015】或いは、無定形チタニアは、無機チタン化合物、例えば、 TiCl_4 又は $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ の酸性水溶液をスプレーコーティング、フローコーティング、スピニング、ディップコーティング、ロールコーティングにより、保護カバー20の表面に塗布し、次いで無機チタン化合物を約100℃〜200℃の温度で乾燥させて加水分解と脱水縮重合に付することにより形成することができる。

【0016】ガラス基板12が保護カバーを兼ねる場合、或いは、耐候性樹脂からなる保護カバーを備えた太陽電池の場合には、太陽電池を高温度で加熱することができる。そこで場合には、水との接触角が0°になる程度の超親水性を呈する光触媒層22を形成する好ま

しいやり方は、未硬化の若しくは部分的に硬化したシリコーン（オルガノポリシロキサン）又はシリコーンの前駆体からなる塗膜形成要素に光触媒の粒子を分散させてなる塗料用組成物を用いることである。この塗料用組成物を保護カバーの表面に塗布し、塗膜形成要素を硬化させた後、光触媒を光照射すると、シリコーン分子のケイ素原子に結合した有機基は光触媒の光触媒作用により水酸基に置換され、光触媒層22の表面は超親水化される。

【0017】この塗料用組成物の塗膜形成要素としては、メチルトリクロロシラン、メチルトリプロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリオブトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリイソブトキシシラン、メチルトリセブトキシシラン、メチルトリヘブトキシシラン、 n -プロピルトリクロロシラン、 n -プロピルトリプロムシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリオブトキシシラン、 n -プロピルトリイソブトキシシラン、 n -プロピルトリセブトキシシラン、 n -ヘキシルトリクロロシラン、 n -ヘキシルトリプロムシラン、 n -ヘキシルトリメトキシシラン、 n -ヘキシルトリエトキシシラン、 n -ヘキシルトリオブトキシシラン、 n -ヘキシルトリイソブトキシシラン、 n -ヘキシルトリセブトキシシラン、 n -デシルトリクロロシラン、 n -デシルトリプロムシラン、 n -デシルトリメトキシシラン、 n -デシルトリエトキシシラン、 n -デシルトリイソブトキシシラン、 n -デシルトリセブトキシシラン、 n -オクタデシルトリクロロシラン、 n -オクタデシルトリプロムシラン、 n -オクタデシルトリメトキシシラン、 n -オクタデシルトリエトキシシラン、 n -オクタデシルトリイソブトキシシラン、 n -オクタデシルトリセブトキシシラン、フェニルトリプロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリオブトキシシラン、フェニルトリイソブトキシシラン、フェニルトリセブトキシシラン、テトラクロロシラン、テトラプロムシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、ジメチルジプロピルシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジメチルジヘブトキシシラン、ジフェニルジプロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジブトキシシラン、ジフェニルジヘブトキシシラン、ジフェニルジメチルジプロピルシラン、ジフェニルジメチルジブトキシシラン、ジフェニルジメチルジヘブトキシシラン、トリクロロシラン、トリプロムシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリイソブトキシシラン、トリセブトキシシラン、ペンシルトリクロロシラン、ペンシルトリプロムシラン、ペンシルトリ

【0019】太陽電池は時折降雨にさらされる。雨には大気中に浮遊する煤塵が同伴されているが、保護カバーの表面は高度に親水化されているので、雨が太陽電池保護カバーの表面を流下する際に雨に同伴する煤塵が保護カバーの表面に付着することがない。

【0025】#1試料と#2試料の水との接触角を接触角測定器（協和界面科学社製、形式CA-X150）により測定した。この接触角測定器の低角度側検出限界は1°であった。接触角は、マイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下した後30秒後に測定した。#1試料の表面の水

に対する測定器の読みは0°であり、超親水性を示した。これに対し、#2試料の水との接触角は30~40°であった。

【0026】このガラス板の表面にオレイン酸を塗布し、ガラス板表面を水平姿勢に保持しながらガラス板を水槽に満たした水の中に浸漬したところ、オレイン酸は丸まって油滴となり、ガラス板の表面から解放されて浮上した。

【0027】実施例2

10cm四角のソーダライムガラス板の表面にチタンキレート含有液を塗布し、チタンキレートを加水分解と脱水縮重合に付すことにより、無定形チタニアをガラス板の表面に形成した。このガラス板を500℃の温度で焼成して、アナターゼ型チタニア結晶からなる表面層を形成した。表面層の膜厚は7nmであった。得られた試料の表面にBLB蛍光灯を用いて0.5mW/cm²の照度で約1時間紫外線を照射した。この試料の表面の水との接触角を接触角測定器(ERMA社製、形式G-I-1000、低角度側検出限界3°)で測定したところ、接触角の読みは3°未満であった。

【0028】実施例3

この実施例では基材として10cm四角のアルミニウム基板を使用した。基板の表面を平滑化するため、予めシリコン層で被覆した。このため、日本合成ゴムの塗料用組成物「グラスカ」のA液(シリカゾル)とB液(トリメトキシメチルシラン)を、A液とB液との重量比が3:1になるように混合し、この混合液をアルミニウム基板に塗布し、150℃の温度で硬化させ、膜厚3μmのシリコンのベースコートで被覆された複数のアルミニウム基板(#1試料)を得た。

【0029】次に、チタニア含有塗料により#1試料を被覆した。より詳しくは、アナターゼ型チタニアゾル(日産化学、TA-15)と前記「グラスカ」のA液(シリカゾル)を混合し、エタノールで希釈後、更に「グラスカ」の上記B液を添加し、チタニア含有塗料用組成物を

調製した。この塗料用組成物の組成は、シリカ39重量部、トリメトキシメチルシラン97重量部、チタニア87重量部であった。この塗料用組成物を#1試料の表面に塗布し、150℃の温度で硬化させ、アナターゼ型チタニア粒子がシリコン塗膜中に分散されたトップコートを形成し、#2試料を得た。

【0030】次に、#2試料にBLB蛍光灯を用いて0.5mW/cm²の照度で5日間紫外線を照射し、#3試料を得た。この試料の表面の水との接触角を接触角測定器(ERMA社製)で測定したところ、接触角の読みは3°未満であった。紫外線照射前の#2試料の接触角を測定したところ、70°であった。#1試料の接触角を測定したところ、90°であった。更に、#1試料に#2試料と同じ条件で5日間紫外線を照射し、接触角を測定したところ、接触角は85°であった。

【0031】このことから、シリコンに光触媒を含有させ、光触媒を光動起した場合には、シリコン塗膜が高度に親水化されることが分かる。シリコンの分子のケイ素原子に結合した有機基が光触媒作用によって水酸基に置換され、親水性のシリコン誘導体が表面に形成されているものと考えられる。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、太陽電池の保護カバーが汚れるのが防止されると共に保護カバーは降雨に伴い自己浄化されるので、清掃をしなくても太陽電池のエネルギー変換効率を長期間にわたり高く維持することができる。

【図面の簡単な説明】

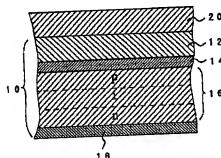
【図1】本発明の太陽電池の模式的断面図である。

【図2】図1に示した保護カバーの表面の拡大断面図である。

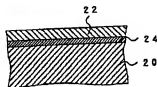
【符号の説明】

- 10： 太陽電池
- 20： 保護カバー
- 22： 光触媒含有層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

F 24 J 2/50

識別記号 序内整理番号

F I

F 24 J 2/50

技術表示箇所

Z

(72)発明者 渡部 俊也
 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1
 号 東陶機器株式会社内

(72)発明者 千国 真
 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1
 号 東陶機器株式会社内

(72)発明者 北村 厚
 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1
 号 東陶機器株式会社内